Mécanique Quantique 1 —– CORRIGÉ

Séance d'éxercices 1 : oscillateur harmonique à trois dimensions

Exercice 1

L'équation de Schrödinger stationnaire est

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\Big]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, le potentiel est

$$V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2.$$

Pour écrire l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques, il suffit d'écrire le Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}
\nabla^2 &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{L}{\hbar^2 r^2} \\
&= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{\hbar}{i}\frac{\vec{r}\times\vec{\nabla}}{\hbar^2 r^2} \\
&= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial}{\partial r}\Big) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}
\end{aligned}$$

et l'équation de Schrödinger devient donc

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Big[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\Big) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\Big] + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi = E\psi.$$

Exercice 2

Si on pose $\hbar = \omega = m = 1$ les unités de temps, d'énergie et de longueur deviennent :

$$[temps] = \frac{1}{[\omega]} = 1$$

$$[energie] = [\hbar][\omega] = 1$$

$$E = mc^2 \Rightarrow [energie] = [m]\frac{[longueur]^2}{[temps]^2} \Rightarrow [longueur] = \sqrt{\frac{[energie][temps]^2}{[m]}} = 1$$

Pour l'équation de Schrödinger radiale, on utilise la séparation des variables en posant $\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta,\phi)$. On peut alors réécrire l'équation trouvée à l'exercice 1 (dans les nouvelles unités) :

$$-\frac{1}{2}\Big[\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\Big) + \frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\Big) + \frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\Big] + \frac{1}{2}r^2 RY = ERY.$$

En divisant par RY et en multipliant par $-2r^2$, on obtient :

$$\left[\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-r^4+2r^2E\right]=-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]$$

On remarque que la partie de gauche ne dépend que de r alors que la partie de droite ne dépend que de θ et ϕ. Ainsi, chaque côté doit être égal à une constante que nous écrirons $l(l+1)$. Par conséquent, on aura :

$$\left[\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)-r^4+2r^2E\right]=l(l+1)$$

$$\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=-l(l+1)$$

Ce choix de constante $l(l+1)$ n'est bien sûr pas aléatoire. En fait si on pose

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=l(l+1)\quad\Leftrightarrow\quad-\frac{1}{Y}L=l(l+1)\quad\Leftrightarrow\quad LY=l(l+1)Y$$

Cette dernière équation est bien connue. Les fonctions Y sont en fait les harmoniques sphériques $Y_{l,m}$. Elles sont fonctions propres de l'opérateur L et ont comme valeurs propres $l(l+1)$, d'où le choix pour la constante.
Puisque c'est l'équation radiale que l'on cherche, seule l'équation du haut nous intéresse. Multiplions-la par R et posons $u(r)=rR(r)$. Puisque

$$R=\frac{u}{r},\qquad\frac{dR}{dr}=\frac{1}{r^2}\left(r\frac{du}{dr}-u\right),\qquad\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)=r\frac{d^2u}{dr^2}$$

On obtient

$$r\frac{d^2u}{dr^2}-r^3u+2urE=l(l+1)\frac{u}{r}$$

ou encore

$$-\frac{d^2}{dr^2}u(r)+V_{eff}u(r)=2Eu(r)\qquad\text{avec}\qquad V_{eff}=r^2+\frac{l(l+1)}{r^2}$$

L'équation ci-dessus est l'équation radiale.

Exercice 3

a)
Si $r\to\infty$, $l(l+1)/r^2\to\infty$ et $2E\ll r^2$. Ainsi, l'équation radiale devient simplement $u''(r)-r^2u(r)=0$. Sa solution assymptotique est $u(r)=e^{\pm r^2/2}$. En effet

$$u''(r)=\left(e^{\pm r^2/2}\right)''=\left(\pm re^{\pm r^2/2}\right)'=\pm e^{\pm r^2/2}+r^2e^{\pm r^2/2}=e^{\pm r^2/2}(r^2\pm 1)$$

Or à nouveau, $r\to\infty$ et donc $1\ll r^2$, ce qui nous permet de dire que $u''(r)=r^2e^{\pm r^2/2}=r^2u(r)$ et on retrouve bien l'équation différentielle de départ. Notons que même si mathématiquement on a deux solutions admissibles ($e^{r^2/2}$ et $e^{-r^2/2}$), seule la deuxième est acceptable, car la fonction $u(r)$ doit être bornée partout. En effet, les fonctions qui représentent une solution physique doivent être carré intégrable, c'est à dire que $\int_{-\infty}^{\infty}|u(r)|^2dr<\infty$. Ainsi,

$$u_{r\to\infty}(r)=e^{-r^2/2}$$

b)
Posons $u(r) = u_{r\to\infty}(r)v(r)$ et remplaçons la fonction dans l'équation différentielle

$$u''(r) - r^2 u(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) = -2Eu(r)$$

On a donc

$$\begin{aligned} u(r) = e^{-r^2/2}v(r) \qquad &\Rightarrow \qquad u'(r) = e^{-r^2/2}\big(v'(r) - rv(r)\big) \\ &\Rightarrow \qquad u''(r) = e^{-r^2/2}\big(v''(r) - 2rv'(r) - v(r)(1-r^2)\big) \end{aligned}$$

et l'équation différentielle pour $v(r)$ devient

$$v''(r) - 2rv'(r) + \Big(2E - 1 - \frac{l(l+1}{r^2}\Big)v(r) = 0$$

c)
On pose

$$v(r) = r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i \qquad a_0 \neq 0$$

Alors,

$$\begin{aligned} v'(r) &= \sum_{i=0}^{\infty}(i+s)a_i r^{i+s-1} \\ v''(r) &= \sum_{i=0}^{\infty}(i+s)(i+s-1)a_i r^{i+s-2} \end{aligned}$$

et l'équation différentielle pour $v(r)$ devient :

$$\sum_{i=0}^{\infty}\Big[(i+s)(i+s-1) - l(l+1)\Big]a_i r^{i+s-2} + \sum_{i=0}^{\infty}\Big[2E - 1 - 2(i+s)\Big]a_i r^{i+s} = 0$$

En posant $j = i - 2$, la première somme devient

$$\begin{aligned} \sum_{j=-2}^{\infty}\Big[(j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big]a_{j+2}r^{j+s} &= \Big(s(s-1) - l(l+1)\Big)a_0 r^{s-2} + \Big(s(s+1) - l(l+1)\Big)a_1 r^{s-1} \\ &+ \sum_{j=0}^{\infty}\Big[(j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big]a_{j+2}r^{j+s} \end{aligned}$$

et on peut réécrire l'équation différentielle :

$$\begin{aligned} 0 &= \Big(s(s-1) - l(l+1)\Big)a_0 r^{s-2} + \Big(s(s+1) - l(l+1)\Big)a_1 r^{s-1} \\ &+ \sum_{j=0}^{\infty}\Big[\Big((j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big)a_{j+2} + \Big(2E - 1 - 2(j+s)\Big)a_j\Big]r^{j+s} \end{aligned}$$

Puisque cette équation est vraie pour tout r, il faut que les coefficients en avant de r s'annulent. En d'autres termes, on a

$$\begin{cases} \Big(s(s-1) - l(l+1)\Big)a_0 = 0 & (1) \\ \Big(s(s+1) - l(l+1)\Big)a_1 = 0 & (2) \\ \Big((j+2+s)(j+1+s) - l(l+1)\Big)a_{j+2} + \Big(2E - 1 - 2(j+s)\Big)a_j = 0 & (3) \end{cases}$$

d)
Puisque $a_0 \neq 0$, la première équation nous indique que $s = -l$ ou $s = l + 1$. Cependant, encore une fois, il faut que la fonction $v(r)$ soit bornée et donc il faut que la puissance de r soit positive. On choisira donc $s = l + 1$.
La deuxième équation elle nous indique que $a_1 = 0$.
Finalement, la troisième équation nous indique que

$$a_{j+2} = -\frac{2E - 1 - 2(j + s)}{(j + 2 + s)(j + 1 + s) - l(l + 1)} a_j = \frac{-2E + 1 + 2(j + l + 1)}{(j + l + 3)(j + l + 2) - l(l + 1)} a_j$$

Comme $a_1 = 0$, tous les coefficients impairs seront nuls. On peut donc réécrire la fonction $v(r)$:

$$v(r) = r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i} r^{2i} + r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i+1} r^{2i+1} = r^s \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i} r^{2i} = r^s \sum_{i=0}^{\infty} c_i r^{2i}$$

avec

$$c_{i+1} = \frac{-2E + 3 + 2l + 4i}{4l + 6 + (4l + 10)i + 4i^2} c_i$$

qu'on trouve en posant $j = 2i$ dans la définition de a_{j+2} puis en redéfinissant $a_{2j+2} = c_{i+1}$.
e)
Le rayon de convergence est donné par

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r_c} &= \lim_{i \to \infty} \left| \frac{c_{i+1}}{c_i} \right| \\
&= \lim_{i \to \infty} \left| \frac{-2E + 3 + 2l + 4i}{4l + 6 + (4l + 10)i + 4i^2} \right| \\
&= \lim_{i \to \infty} \left| \frac{4}{(4l + 10) + 4i} \right| \\
&= 0
\end{aligned}$$

Le rayon de convergence est donc infini.
Maintenant, si on regarde le comportement asymptotique de la fonction, on ne se concentre que sur les termes pour lesquelles l'indice $i \to \infty$. Ainsi, quand $i \to \infty$,

$$\left| \frac{c_{i+1}}{c_i} \right| \to \frac{4}{(4l + 10) + 4i} = \frac{1}{(4l + 10)/4 + i} \approx \frac{1}{i}$$

Par conséquent $c_i \approx c_{i+1}$, ou encore,

$$c_i \approx \frac{c_{i-1}}{i - 1} \approx \frac{c_{i-2}}{(i - 1)(i - 2)} \approx ... \approx \frac{1}{(i - 1)!}$$

et

$$v(r) = r^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i - 1)!} r^{2i} = r^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(i - 1)!} r^{2i} r^2 r^{-2} = r^{l+3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{r^{2(i-1)}}{(i - 1)!} = r^{l+3} e^{r^2}$$

ce qui permet de réécrire la fonction $u(r)$

$$u(r) = e^{-r^2/2} v(r) = e^{-r^2/2} r^{l+3} e^{r^2} = e^{r^2/2} r^{l+3}$$

Seulement, cette fonction n'est pas bornée quand $\rightarrow \infty$ ce qui veut dire qu'il faut tronquer la somme à une certain moment. En d'autres mots, à partir d'un certain i, les coefficients c_i seront tous nuls. Donc à partir d'un certain i

$$c_{i+1} = 0 \qquad c_i \neq 0 \qquad \Rightarrow \qquad -2E + 3 + 2l + 4i = 0 \qquad \Rightarrow \qquad E = 2i + l + \frac{3}{2} = n + \frac{3}{2}$$

Ce qu'on observe ici c'est que le fait de tronquer la somme nous amène une condition de quantification, puisque l'énergie prend des valeurs discrètes (qui dépendent de i et l).

Exercice 4

La condition de quantification de l'énergie nous a donné que $E = n + 3/2$ où le nombre principal $n = 2i + l$.
Ici, le niveau fondamental est $E_0 = 3/2$. C'est le seul niveau non dégénéré.
Pour les valeurs paires de n, il y a toujours $n/2 + 1$ états qui donneront la même énergie n. Par exemple, si $n = 4$, on aura les possibilités suivantes : $(l = 4, i = 0)$, $(l = 2, i = 1)$ et $(l = 0, i = 2)$, ce qui donne bien $4/2 + 1 = 3$ états possibles.
Pour les valeurs impairs de n, il y aura $n/2 + 1/2$ états possibles. D'autre part, pour chaque valeur de l, il y aura $2l + 1$ dégénérescences dues au fait que le nombre quantique m peut prendre des valeurs entre $-l$ et l.
Pour déterminer l'expression de la dégénérescence, on définit le nombre quantique $n_r = i$: le nombre de nœuds radiaux. On a ainsi $l = n - 2n_r$. Séparons le cas où n est pair et celui où n est impair.
Si n est pair, $n_r = (n - l)/2$ et $n_{r_{max}} = n/2$. Ainsi,

$$\begin{aligned}
g_n &= \sum_{n_r=0}^{n/2} 2l + 1 = \sum_{n_r=0}^{n/2} 2(-2n_r + n) + 1 = \sum_{n_r=0}^{n/2} (2n + 1) - 4 \sum_{n_r=0}^{n/2} n_r \\
&= (2n + 1)\Big(\frac{n}{2} + 1\Big) - 4\frac{n/2}{2}\Big(\frac{n}{2} + 1\Big) \\
&= \frac{1}{2}(n + 2)(n + 1)
\end{aligned}$$

Si n est impair, $n_r = (n - l)/2$ et $n_{r_{max}} = n/2 - 1/2$, car $l_{min} = 1$. Ainsi,

$$\begin{aligned}
g_n &= \sum_{n_r=0}^{n/2-1/2} 2l + 1 = \sum_{n_r=0}^{n/2-1/2} 2(-2n_r + n) + 1 = \sum_{n_r=0}^{n/2-1/2} (2n + 1) - 4 \sum_{n_r=0}^{n/2-1/2} n_r \\
&= (2n + 1)\Big(\frac{n - 1}{2} + 1\Big) - 4\frac{(n - 1)/2}{2}\Big(\frac{n - 1}{2} + 1\Big) \\
&= \frac{1}{2}(n + 2)(n + 1)
\end{aligned}$$

On se rend donc compte qu'il n'y a pas besoin de faire une distinction et pour tous les n, $g_n = \frac{1}{2}(n + 2)(n + 1)$. La figure 1 représente schématiquement le résultat :

Pour l'oscillateur harmonique en 1d, l'équation de Schrödinger est

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 X(x) = EX(x)$$

ou encore, dans les unités $\hbar = m = \omega = 1$

$$-\frac{d^2X(x)}{dx^2} + x^2 X(x) = 2E_x X(x)$$

et l'on sait que les énergies sont $E_x = n_x + 1/2$. Or ces équations sont vraies aussi bien en x qu'en y ou en z. Et l'on sait que $E = E_x + E_y + E_z$. Ainsi,

$$E = n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2} + n_z + \frac{1}{2} = n + \frac{3}{2}$$

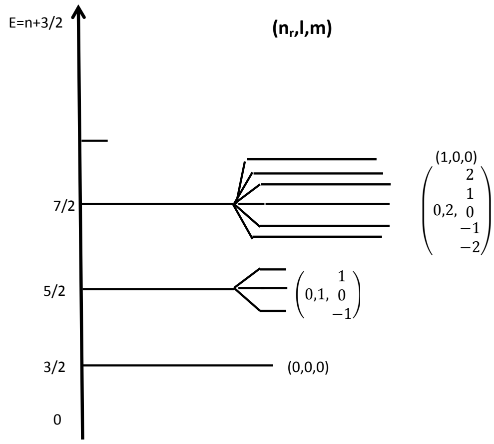

Figure 1 – Dégénérescences pour les différents niveaux d'énergie